

LOW STAINING WATER BASE COATING RESIN COMPOSITION

Patent number:

JP2001072928

Publication date:

2001-03-21

Inventor:

IMOTO KATSUHIKO; WADA SUSUMU; MITSUHATA

HIROO; NAGATO MASARU; HONDA KAYOKO

Applicant:

DAIKIN IND LTD

Classification:

- international:

C09D201/00; C09D127/12; C09D133/04

- european:

Application number: JP19990247919 19990901 Priority number(s): JP19990247919 19990901

Report a data error here

Abstract of JP2001072928

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide water base coating resin compositions with improved durabilities of weatherability, chemical resistance, water resistance and the like and with ameliorated low staining properties as well. SOLUTION: A low staining water base coating composition comprises (a) an emulsion of an organic synthetic resin, (b) a coupling agent, and (c) a hydrophilicity-imparting organic compound having a reactive group with the coupling agent (b) which excludes component (a). The reactive group which the hydrophilicity-imparting compound has is preferably a hydroxyl group, a carboxyl group, a carbonyl group, an amide group, a glycidyl group or a silanol group.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-72928

(P2001-72928A)

(43)公開日 平成13年3月21日(2001.3.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	FΙ	テーマコート*(参考)
C 0 9 D 201/00		C 0 9 D 20	1/00 4 J O 3 8
5/00		!	5/00 A
127/12		12	7/12
133/04		133	3/04
175/04		179	5/04
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	審査請求	未請求 請求項の数11 OL (全 11]
(21)出願番号	特願平11-247919	(71)出願人	000002853
			ダイキン工業株式会社
(22) 出顧日	平成11年9月1日(1999.9.1)		大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号
			梅田センタービル
		(72)発明者	井本 克彦
		,	大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキ
•			工業株式会社淀川製作所内
		(72)発明者	和田 進
			大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキ
		•	工業株式会社淀川製作所内
		(74)代理人	100065226
•			弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)
			最終頁に新

(54) 【発明の名称】 低汚染型水性塗料用樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 耐候性、耐薬品性、耐水性などの耐久性が向上し、かつ低汚染性をも改善した水性塗料用樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (a)有機合成樹脂のエマルション、

- (b) カップリング剤、および(c) 前記有機合成樹脂(a) じめてかつ前記カップリング類(b) トラウン
- (a)以外でかつ前記カップリング剤(b)と反応し得る基を有する親水化用有機化合物からなる低汚染型水性塗料用樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 有機合成樹脂のエマルション、

1

(b) カップリング剤、および(c) 前記有機合成樹脂(a) 以外でかつ前記カップリング剤(b) と反応し得る基を有する親水化用有機化合物からなる低汚染型水性塗料用樹脂組成物。

【請求項2】 前記親水化用化合物が有する反応性基が、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、アミド基、グリシジル基またはシラノール基である請求項1記載の組成物。

【請求項3】 前記親水化用有機化合物が酸価および水酸基価を有する水分散性樹脂である請求項 「または2記載の組成物。

【請求項4】 前記水分散性樹脂が水分散性アクリル系 樹脂、水分散性ウレタン系樹脂または水分散性フッ素系 樹脂である請求項3記載の組成物。

【請求項5】 前記親水化用化合物が水溶性樹脂または水溶性多価アルコール化合物である請求項1または2記載の組成物。

【請求項6】 前記水溶性樹脂が水溶性アクリル系樹脂、水溶性ウレタン系樹脂、水溶性フッ素系樹脂または水溶性ポリエステル系樹脂である請求項5記載の組成物

【請求項7】 前記親水化用化合物が界面活性剤である 請求項1または2記載の組成物。

【請求項8】 前記界面活性剤が反応性基を含有するノニオン性界面活性剤である請求項7記載の組成物。

【請求項9】 前記有機合成樹脂のエマルションがフッ 素樹脂系エマルション、アクリル樹脂系エマルションま たはポリウレタン系エマルションである請求項1~8の 30 いずれかに記載の組成物。

【請求項10】 前記カップリング剤が、ボリイソシアネート系カップリング剤、アミノ樹脂系カップリング剤、ヒドラジン誘導体系カップリング剤、エボキシ樹脂系カップリング剤または金属塩系カップリング剤である請求項1~9のいずれかに記載の組成物。

【請求項11】 前記ポリイソシアネート系カップリング剤が、ノニオン性、アニオン性またはカチオン性の水分散性ポリイソシアネートである請求項10記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、低汚染性を奏し得る水性塗料用樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、有機合成樹脂エマルションとカップリング剤と特定の親水化用化合物とからなる低汚染型水性塗料用樹脂組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】従来、塗料などの分野において各種の水 性分散液が提案されている。たとえば含フッ素重合体の 水性分散液としては、特開平3-7784号公報ではビニリデンフルオライド系重合体粒子の存在下に、アクリル系などのモノマーを重合して得られる水性分散液が記載されているが、各種基材などへの密着性などの点で満足されていない。また、たとえば特公平2-20656号公報では、ボリビニリデンフルオライドとヒュームドシリカとからなる水性分散液が記載されているが、上塗りコーティング組成物としての低汚染性はもとより、耐候性、耐薬品性、耐水性などの耐久性などの改良も充分ではない。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、前記のような点を改良し、耐候性、耐薬品性、耐水性などの耐久性が向上し、かつ低汚染性をも改善した水性塗料用樹脂組成物を見出した。

[0004]

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、

(a) 有機合成樹脂のエマルション、(b) カップリング剤、および(c) 前記有機合成樹脂(a) 以外でかつ前記カップリング剤(b) と反応し得る基を有する親水化用有機化合物からなる低汚染型水性塗料用樹脂組成物に関する。

【0005】前記親水化用有機化合物は、酸価および水酸基価を有する水分散性樹脂、水溶性樹脂、水溶性樹脂、水溶性多価アルコール化合物または界面活性剤であるのが好ましく、また前記親水化用化合物が有する反応性基は、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、アミド基、グリシジル基またはシラノール基であるのが好ましい。

【0006】前記水分散性樹脂としては、水分散性アクリル系樹脂、水分散性ウレタン系樹脂または水分散性フッ素系樹脂などがあげられ、前記水溶性樹脂としては水溶性アクリル系樹脂、水溶性ウレタン系樹脂、水溶性フッ素系樹脂または水溶性ポリエステル系樹脂などがあげられ、前記界面活性剤としては反応性基を含有するノニオン性界面活性剤などがあげられる。

【0007】前記有機合成樹脂のエマルションは、フッ素樹脂系エマルション、アクリル樹脂系エマルションまたはポリウレタン系エマルションであるのが好ましい。 【0008】また、前記カップリング剤としては、ポリイソシアネート系カップリング剤、アミノ樹脂系カップリング剤、エポキシ樹脂系カップリング剤または金属塩系カップリング剤などがあげられ、ポリイソシアネート系カップリング剤としては、ノニオン性、アニオン性またはカチオン性の水分散性ポリイソシアネートであるのが好ましい。

[0009]

【発明の実施の形態】本発明において塗膜形成成分となる有機合成樹脂エマルションとしては、前記のようにフッ素樹脂系エマルション、アクリル樹脂系エマルションまたはポリウレタン系エマルションがあげられる。

【0010】フッ素樹脂系エマルションとしては、フル オロオレフインを重合して得られる含フッ素重合体また はフルオロオレフィンとの共重合が可能な単量体とフル オロオレフィンとを共重合して得られる含フッ素重合 体、または含フッ素重合体の粒子の存在下に反応性α. β-不飽和基を有する単量体をシード重合して得られる 含フッ素シード重合体のエマルションが好ましくあげら

【0011】前記フルオロオレフィンとしては、たとえ ぱフッ化ビニル、ビニリデンフルオライド (VdF)、 テトラフルオロエチレン (TFE)、クロロトリフルオ ロエチレシ(CTFE)、ヘキサフルオロプロピレン・ (HFP)、トリフルオロエチレン、ペンタフルオロブ ロピレンなどの炭素数2~4程度のフルオロオレフィン が好ましく採用されるが、重合性の点から、VdF、T FE、CTFE、HFPが好ましい。

【0012】前記フルオロオレフィンとの共重合が可能 な単量体としては、たとえばシクロヘキシルビニルエー テル (CHVE)、エチルビニルエーテル (EVE)、 プテルビニルエーテル、メチルビニルエーテルなどのア 20 ルキルビニルエーテル、ポリオキシエチレンアリルエー テル (POEAE)、エチルアリルエーテルなどのアル ケニルビニルエーテル、ビニルトリメトキシシラン (V Si)、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(メ トキシエトキシ) シランなどの反応性 α , β - 不飽和基 を有する有機ケイ素化合物、アクリル酸メチル、アクリ ル酸エチルなどのアクリル酸エステル、メタアクリル酸 メチル、メタクリル酸エチルなどのメタアクリル酸エス テル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、「ベオバ」(シェ あげられるが、共重合性、成膜性、耐候性などの点から アルキルビニルエーテル、アリルビニルエーテル、ビニ ルエステル、反応性α, β-不飽和基を有する有機ケイ 素化合物が好ましく、CHVE、EVE、安息香酸ビニ ル、クロトン酸ビニル、POEAE、VSiがさらに好 ましい。

【0013】前記含フッ素シード重合体とは、前記含フ ッ素重合体の粒子の存在下に反応性α, β-不飽和基を 有する単量体を重合して得られるものである。

【0014】反応性α、β-不飽和基を有する単量体と 40 しては、たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸ブチル (BA)、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルへ キシルなどのアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル (MMA)、メタクリル酸ブチル、ポリオキシエチレン メタアクリレート (POEMA) などのメタクリル酸エ ステル、アーメタクリロイルオキシプロピルートリメト キシシラン(SiMA)、アーメタクリロイルオキシブ ロピルトリエトキシシランなどの反応性 α , β -不飽和 基を有する有機ケイ素化合物、酢酸ビニル、安息香酸ビ

のピニルエステル、スチレン、P-tert-ブチル-スチレンなどの芳香族ビニル化合物などがあげられる が、成膜性、耐候性などの点からアクリル酸エステル、 メタクリル酸エステル、反応性α, β-不飽和基を有す る有機ケイ素化合物、ビニルエステルが好ましく、B A、MMA、POEMA、SiMAがさらに好ましい。 【0015】なお、前記重合または共重合時に、反応性 α、β-不飽和基を有する有機ケイ素化合物を過剰量用 いることによっても、重合または共重合後に該有機ケイ 素化合物を配合するのと同等の効果が得られる。

【0016】非フッ素系の有機合成樹脂としては、たと 一えばアクリル樹脂、スチレンーアクリル樹脂、アクリル - 酢酸ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、塩化ビニ ル系樹脂、ウレタン系樹脂、エチレン系樹脂などがあげ られる。これらのうち、耐候性、耐水性、耐アルカリ性 に優れる点からアクリル系樹脂が、また耐久性および密 着性が良好で、塗膜硬度が高くかつ弾性があり、しかも 耐水性および耐薬品性に優れる点からウレタン樹脂が好 ましい。

【0017】アクリル樹脂としてはとくに限定がなく、 α、β-不飽和基を有する単量体またはα、β-不飽和 基を有する有機ケイ素化合物の重合体が使用できる。 α, β-不飽和基を有する単量体としては、たとえばア クリル酸メチル、アクリル酸プチル、アクリル酸シクロ ヘキシル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸グリシジ ル、アクリル酸2-エチルヘキシル、ポリオキシエチレ ンアクリレートなどのアクリル酸エステル;メタクリル 酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸シクロへ キシル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸グリシ ル社製のビニルエステル) などのビニルエステルなどが 30 ジル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、ポリオキシェ チレンメタクリレートなどのメタクリル酸エステル: 酢 酸ビニル、安息香酸ビニル、ベオバ(シェル社製ビニル エステル) などのビニルエステルなどがあげられ、α, β-不飽和基を有する有機ケイ素化合物としては、たと えばァーメタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシ ラン、アーメタクリロイルオキシプロピルトリエトキシ シラン、アーメタクリロイルオキシプロピルメチルジメ トキシシラン、ケーアクリロイルオキシプロピルトリメ トキシシラン、アーアクリロイルオキシプロピルトリエ トキシシラン、アーアクリロイルオキシプロピルメチル ジメトキシシランなどがあげられる。そのほか、ウレタ ン結合含有アクリル樹脂、ウレタン架橋可能なアクリル 樹脂、カルボニル基含有アクリル樹脂なども使用でき

【0018】水分散性ウレタン樹脂は、活性水素含有化 合物と親水性基含有化合物とポリイソシアネートとを反 応させることにより得ることができる。ポリイソシアネ ートとしては、たとえば1,6-ヘキサメチレンジイソ シアネート、1、4-テトラメチレンジイソシアネート ニル、「ベオバ」(シェル社製のビニルエステル)など 50 などの脂肪族系ポリイソシアネート; 1, 3 ージイソシ

モルホリン (NMM)、N-エチルモルホリン (NE M) などがあげられる。

【0023】有機合成樹脂エマルション中の有機合成樹 脂粒子の粒子径としては、たとえば50~250nmで あり、好ましくは80~200nmであり、該粒子径が 50 n m未満ではエマルションの粘度が上昇し、高濃度 のエマルションが得られない傾向があり、250nmを 超えると塗膜の光沢が低下する傾向があり、エマルショ ンの保存時に粒子の沈降、さらには凝固を生じる傾向が

【0024】本発明では、低汚染性を塗膜に付与するた めに、塗膜形成成分として働く前記有機合成樹脂 (a) とは異なる化合物であり、かつ特定の性質をもつ親水化 用化合物を配合する。親水化用化合物としては、前記の ように、酸価および水酸基価を有する水溶性多価アルコ ール化合物、水分散性樹脂、水溶性樹脂または界面活性 剤があげられる。また前記親水化用化合物が有する反応 性基は、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、アミ ド基、グリシジル基またはシラノール基であるのが好ま

【0025】前記水分散性樹脂としては、水分散性アク リル系樹脂、水分散性ウレタン系樹脂または水分散性フ ッ素系樹脂などがあげられる。

【0026】水分散性アクリル樹脂としては、たとえば (メダ) アクリル酸、フマル酸、マレイン酸などのカル ボキシル基含有ビニルモノマーおよび/またはヒドロキ シメチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシ (メタ) ア クリレート、ヒドロキシプロビル (メタ) アクリレー ト、ヒドロキシアミル(メタ)アクリレート、ヒドロキ シヘキシル (メタ) アクリレートなどの水酸基含有ビニ ルモノマーの1種または2種以上の(共)重合体;また はこれらのモノマーと共重合可能なモノマー、たとえば アクリル酸エチル、アクリル酸プチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリ ル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチ ル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸シクロヘキ シルなどの (メタ) アクリル酸アルキルエステル; N-(メトキシメチル) アクリルアミド、N- (ブチキシメ チル) アクリルアミドなどのN-アルコキシアルキル置 40 換アミド基含有ビニルモノマー; スチレン、ビニルトル エン、α-メチルスチレンなどの芳香族ビニルモノマー などの1種または2種以上との共重合体などがあげられ る。とくに耐久性、相溶性に優れる点から(メタ)アク リル酸アルキルエステルの単独重合体または他のモノマ ーとの共重合体が好ましい。

【0027】水分散性ウレタン樹脂としては前記の (a) 成分で説明した水分散性ウレタン樹脂以外のもの であり、前記のように、活性水素含有化合物と親水性基 含有化合物とポリイソシアネートとの反応生成物であ

アネートシクロヘキサン、1,4-ジイソシアネートシ クロヘキサン、1,4-ビス(イソシアネートメチル) シクロヘキサン、3-イソシアネートメチル-3、5、 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート(イソホ ロンジイソシアネート) などの脂環族系ポリイソシアネ ート:キシレンジイソシアネート、4.4-ビス(イソ シアネートメチル)シフェニルメタンなどの芳香族系ポ リイソシアネートなどがあげられる。これらのポリイソ シアネートは単独でまたは2種以上混合して使用され る。活性水素化合物としては、たとえばボリエステルボ リオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネート ポリオール、ポリアセタールポリオール、ポリアクリレ ートポリオール、ポリエステルアミドポリオール、ポリ チオエーテルポリオールなどがあげられる。親水性基含 有化合物としては、分子内に少なくとも1個の活性水素 原子および親水性基含有化合物を有する化合物があげら れ、具体的にはフェノールスルホン酸、スルホ安息香 酸、2-オキシエタンスルホン酸などのスルホン酸など のスルホン酸含有化合物;これらの誘導体、これらを共 重合して得られるポリエステルポリオール; 2, 2-ジ 20 メチロールプロピオン酸などのカルボキシル基含有化合 物; これらの誘導体、これらを共重合して得られるポリ エステルポリオールなどの1種または2種以上があげら れる。

【0019】とくにポリイソシアネートを2種以上使用 する場合、耐久性、耐水性、耐薬品性に優れる点から芳 香族系ポリイソシアネニトの使用量を全ポリイソシアネ ートの50モル%以下とすることが好ましい。

【0020】有機合成樹脂は酸価をもっていてもよい。 その場合、得られる組成物が安定性、相溶性、密着性、 耐汚染性が良好となる。酸価は0.5~40、好ましく は $1\sim30$ であり、さらに好ましくは $10\sim30$ であ る。有機重合体に酸価をもたせるためにはたとえばマレ イン酸、フマル酸、イタコン酸、アクリル酸、メタクリ ル酸、クロトン酸、無水マレイン酸などのカルボキシル 基含有単量体を共重合すればよい。

【0021】しかし塗料用樹脂組成物に調製するために はアンモニアまたはアミン系中和剤で中和しておくこと が耐水性、分散安定性、反応性、耐候性、耐汚染性など の点からのぞましい。

【0022】アミン系中和剤としては、たとえばジエチ ルアミン(DEA)、トリエチルアミン(TEA)、モ ノエタノールアミン(META)、ジエタノールアミン (DETA)、トリエタノールアミン(TETA)、ジ メチルエタノールアミン(DMEA)、ジエチルエタノ ールアミン(DEEA)、イシプロピルエタノールアミ ン(IPEA)、ジイソプロパノールアミン(DIP A) (2-r) (2-x) (2-x)P)、2-(ジメチルアミノ)-2-メチルプロパノー ル (DMAMP)、モルホリン (MOR)、N-メチル 50 る。ポリイソシアネート、活性水素含有化合物および親

水性基含有化合物としては、前記の化合物があげられる。

【0028】水分散性フッ素樹脂としては、たとえばフルオロオレフィンを重合して得られる含フッ素重合体、フルオロオレフィンと他の共重合可能なモノマーとを共重合せいて得られる含フッ素共重合体、またはこれらの含フッ素(共)重合体粒子の存在下に反応性α、β-不飽和基含有モノマーをシード重合して得られる含フッ素シード重合体などがあげられる。水分散性フッ素樹脂は耐候性および光沢に優れる。

【0029】水分散性樹脂は、組成物の安定性、相溶性、密着性、耐汚染性が向上することから、酸価および/または水酸基価を有するのが好ましい。好ましい酸価は0.5~40であり、水酸基価は5~220、とくに10~200である。また分散粒子の粒径としては、10~100nm、好ましくは20~80nmである。【0030】前記水溶性樹脂または水溶性多価アルコール化合物としては公知の水溶性樹脂および水溶性多価アルコール化合物がすべて使用でき、樹脂としてはとくに水溶性アクリル系樹脂、水溶性ウレタン系樹脂、水溶性20ファ素系樹脂または水溶性ポリエステル系樹脂などが好ましい。

【0031】水溶性多価アルコール化合物としてはモノマー、オリゴマーまたはポリマーのいずれであってもよい。具体例としては、たとえばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、2,2-二トロジエタノールなどの2価のアルコール;グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサントリオール、2,2'、2"ーニトロトリエタノールなどの3価のアルコール;ポリビニルアルコール(PVA)、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)などがあげられる。

【0032】水溶性アクリル樹脂としては、たとえば (メタ) アクリル酸、フマル酸、マレイン酸などのカル ボキシル基含有ビニルモノマーおよび/またはヒドロキ シメチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシ (メタ) ア クリレート、ヒドロキシプロビル (メタ) アクリレー ト、ヒドロキシアミル (メタ) アクリレート、ヒドロキ シヘキシル(メタ)アクリレートなどの水酸基含有ビニ ルモノマーの1種または2種以上の(共)重合体;また はこれらのモノマーと共重合可能なモノマー、たとえば アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリ ル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチ ル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸シクロヘキ シルなどの (メタ) アクリル酸アルキルエステル; N-(メトキシメチル) アクリルアミド、N- (ブチキシメ チル) アクリルアミドなどのN-アルコキシアルキル置 換アミド基含有ビニルモノマー;スチレン、ビニルトル エン、αーメチルスチレンなどの芳香族ビニルモノマー などの1種または2種以上との共重合体などの内、水溶性のものがあげられる。 どくに耐久性、相溶性に優れる 点から(メタ)アクリル酸アルキルエステルの単独重合 体または他のモノマーとの共重合体が好ましい。

【0033】水溶性ウレタン樹脂は、前記(a)成分の ウレタン樹脂および前記水分散性ウレタン樹脂以外の水 溶性のウレタン樹脂があげられ、活性水素含有化合物と 親水性基含有化合物とポリイソシアネートとを反応させ ることにより得ることができる。ポリイソシアネートと しては、たとえば2, 4-トリレンジイソシアネート、 2.6-トリレンジイソシアネート、m-フェニレンジ イソシアネート、p - フェニレンジイソジアネート。 ***-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4′-ジフェニルメタンジイソシアネート、3、3′-ジメチルー4, 4′ービフェニレンジイソシアネート、 3, 3′-ジクロロ-4, 4′-ピフェニレンジイソシ アネート、1,5-テトラヒドロナフタレンジイソシア ネートなどがあげられる。これらのポリイソシアネート は単独でまたは2種以上混合して使用される。活性水素 化合物としては、たとえばポリエステルポリオール、ポ リエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、 ポリアセタールポリオール、ポリアクリレートポリオー ル、ポリエステルアミドポリオール、ポリチオエーテル ポリオールなどがあげられる。親水性基含有化合物とし ては、分子内に少なくとも1個の活性水素原子および親 水性基含有化合物を有する化合物があげられ、具体的に はフェノールスルホン酸、スルホ安息香酸、2-オキシ エタンスルホン酸などのスルホン酸などのスルホン酸含 有化合物; これらの誘導体、これらを共重合して得られ るポリエステルポリオール;2,2-ジメチロールプロ ピオン酸などのカルボキシル基含有化合物: これらの誘 導体、これらを共重合して得られるポリエステルポリオ ールなどの1種または2種以上があげられる。

【0034】水溶性フッ素系樹脂としては、たとえばフルオロオレフィンを重合して得られる含フッ素重合体、フルオロオレフィンと他の共重合可能なモノマーとを共重合せいて得られる含フッ素共重合体、またはこれらの含フッ素(共)重合体粒子の存在下に反応性α、β-不飽和基含有モノマーをシード重合して得られる含フッ素シード重合体などの内、水溶性のものがあげられる。【0035】水溶性ボリエステル系樹脂としては、たとえばエチレングリコール、プロビレングリコール、1、3-ブチレングリコール、1、6-ヘキサンジオール、ジプロビレングリコール、ト

ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリエチレングリコールなどの2 価のアルコールまたはトリメチロールエタン、トリメチロールプロオバン、トリスヒドロキシメチルアミノメタン、ペンタエリスリット、ジペンタエリスリット、ジペンタエリスリット、ジペンタエリスリット、ジペンタエリスリット、ジペンタエリスリット、ジペンタエリスリット、ジインタルをアルコール成分とし、(無水)フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、(無水)コハク酸、アジピ

ン酸、(無水) ハイミック酸などの(無水) 多価カルボン酸、さらに必要に応じて併用する安息香酸などの一塩基酸を酸成分とし、これらを縮合して得られる、いわゆるオイルフリー型ポリエステル樹脂: 前記のアルコール成分および酸成分に加えてヒマシ油、桐油、サフラワー油またはそれらの混合物を反応させて得られるアルキッド樹脂: 不飽和結合を有するポリエステルにアクリル系モノマーをグラフトして得らるグラフト変性ポリエステル樹脂などがあげられる。

【0036】本発明で使用する水溶性樹脂または水溶性 10 多価アルコール化合物は、酸価が30~500、好ましくは50~400であるのが望ましい。酸価が30よりも小さくなると水に対する溶解性や防汚性が低下し、500を超えるときは塗膜の耐水性が低下する。水溶性樹脂の重量平均分子量は1000~100,000、好ましくは2000~50,000である。分子量が1000よりも小さいと塗膜の耐水強度に劣り、100,000を超えると水溶性が低下する。

【0037】前記界面活性剤としては、前記のように、 反応性基を含有するノニオン性界面活性剤などがあげら 20 れる。

【0038】反応性基を有するノニオン性界面活性剤としては、たとえばポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類、ポリオキシエチレンアリールエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエステル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ソルビタンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類、グリセリンエステル類などがあげられ、とくに防汚性、耐候性、相溶性、水分散性に優れる点からポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類が好ましい。

【0039】本発明において、親水化用化合物を配合する目的は、長期間塗膜に親水性を付与し、防汚性を向上させるととにある。

【0040】本発明では、この親水化用化合物を塗膜に しっかりと保持し、耐水性、基材密着性、長期間防汚性 を向上させるためにカップリング剤を配合する。したが ってカップリング剤は親水化用化合物と化学結合または 40 強い親和性を有するものが望ましい。

【0041】そのようなカップリング剤としては、前記のように、ポリイソシアネート系カップリング剤、アミノ樹脂系カップリング剤、ヒドラジン誘導体系カップリング剤、エボキシ樹脂系カップリング剤または金属塩系カップリング剤などがあげられる。

【0042】ポリイソシアネート系カップリング剤としては一般に使用されるものでよく、たとえば1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメ 50

チレンジイソシアネート、2、4、4-トリメチルヘキ サメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアネー トメチルカプロエート (リジンイソシアネート) などの 脂肪族系ポリイソシアネート類; 1, 3-ジイソシアネ ートシクロヘキサン、1、4-ジイソシアネートシクロ ヘキサン、1、3-ビス(イソシアネートメチル)シク ロヘキサン、1,4-ビス(イソシアネートメチル)シ クロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン-4,4 '-ジ イソシアネート、イソプロピリジルービス(4 - シクロ ヘキシルイソシアネート)、3-イソシアネートメチル -3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネー ----ト (イソホロンジイソシアネート)、ノルボルネンジイン ソシアネートなどの脂環族ポリイソシアネート類:キシ レンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシ アネート、4、4ービス (イソシアネートメチル) ジフ ェニルメタンなどの脂肪芳香族ポリイソシアネート類な どの1種または2種以上の混合物があげられる。そのほ か、上記のジイソシアネート類とポリオールとの付加反 応生成物、ジイソシアネート類とビュレットまたはイソ シアヌレート環構造を有する3量体または多量体化合物 なども使用できる。また、これらのポリイソシアネート 化合物とノニオン性乳化剤、アニオン性乳化剤またはカ チオン性乳化剤を併用したノニオン性、アニオン性また はカチオン性の水分散性ポリイソシアネートも好適に使 用できる。使用するノニオン性乳化剤としては、たとえ ばポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシ エチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチ レンアルキルエステル類、ソルビタンアルキルエステル 類、グリセリンエステル類などがあげられる。アニオン 性乳化剤としては、たとえばステアリン酸ナトリウムな どの脂肪酸塩、アルキルアリールスルホン酸塩、アルキ ル硫酸塩などがあげられる。カチオン性乳化剤として は、たとえばアルキルアミン酢酸塩、アルキルアンモニ ウムハライドなどがあげられる。これらのうちイソシア ネート基の反応性を低下させず、塗膜の着色や劣化を起 こさず、さらに水性エマルションや水溶性樹脂の凝集性 に優れる点からノニオン性乳化剤を併用することが好ま LULA.

【0043】アミノ樹脂系カップリング剤としては、たとえばジシアンジアミドなどのアミノ化合物;尿素樹脂、チオ尿素樹脂、ジヒドロオキシエチレン尿素樹脂、トリアゾン樹脂などの尿素系樹脂;メラミン樹脂、イソメラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、アセトグアナミン樹脂、グアニルメラミン樹脂などのトリアジン系樹脂などがあげられ、とくに耐薬品性、塗膜硬度、耐候性、透明性に優れる点からメラミン樹脂などのトリアジン系樹脂が好ましい。

【0044】ヒドラジン誘導体系カップリング剤としては1分子中に2個以上のヒドラジド基を有する化合物であり、たとえばシュウ酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒ

ドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、アジビン酸ヒドラジドジアセトンヒドラゾン、セバシン酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、クエン酸トリヒドラジド、エチレンジアミン四酢酸テトラヒドラジドなどがあげられ、とくに再分散性、硬化反応性、密着性、耐水性、ボットライフ、透明性に優れる点からアジビン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、アジビン酸ヒドラジドジアセトンヒドラゾンが好ましい。

【0045】エポキシ樹脂系カップリング剤としては、たとえばノボラック型エポキシ樹脂、βーメチルエピクロ型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、ポリグリコールエーテル型エポキシ樹脂などがあげられ、とくに耐水性、密着性、ポットライフ、透明性に優れる点から環状脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂が好ましい。

【0046】金属塩系カップリング剤としては、たとえば亜鉛、シルコニウム、カルシウム、アルミニウムなど 20 ちのみに限定されるものではない。のアルコラート、およびこれらと公知のキレート化合物との反応生成物などがあげられ、とくに相溶性、添加安定性、透明性に優れる点から亜鉛およびアルミニウムのキレート化合物が好ましい。 第1 数重合体濃度が30%未満では、数単合体濃度が30%未満では、数単合体濃度が30%未満では、などえば30%を増加しています。 2000 は 2000 に 2000 に

【0047】とくに、塗膜硬度、耐薬品性、耐久性に優れる点からポリイソシアネート系カップリング剤、とりわけノニオン性乳化剤併用型水分散性ポリイソシアネートが好ましい。

【0048】各成分の配合割合は、固形分で、有機合成 樹脂エマルション100重量部(以下、「部」という) 30 に対し、親水化用化合物は0.1~80部、好ましくは*

* 0.2~70部、とくに好ましくは0.3~60部であり、カップリング剤は0.1~50部、好ましくは0.2~40部、とくに好ましくは0.3~30部である。親水化用化合物が上記範囲を超える場合は耐候性、耐水性、光沢、密着性が不充分となり、下回る場合は長期にわたって低汚染性を維持することが困難となり、好ましくない。また、カップリング剤が上記範囲を超える場合は耐候性、耐薬品性、防汚性が不充分となり、下回る場合は耐久性、耐水性、密着性、耐薬品性が不充分となり、可る場合は耐久性、耐水性、密着性、耐薬品性が不充分とな

【0049】本発明の塗料用樹脂組成物を用いて塗料を一調製する際には、前記の3成分に加え必要に応じて適宜塗料の分野で公知の添加剤を配合してもよい。他の添加剤としてはたとえば顔料、可塑剤、溶剤、分散剤、増粘剤、消泡剤、防腐剤、防黴剤、沈降防止剤、レベリング剤、紫外線吸収剤などがあげられる。顔料としては、たとえば二酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、カオリンなどの白色顔料;カーボンブラック、弁柄、シアニンブルーなどの有色庚料などがあげられるが、これらのみに限定されるものではない。

【0050】本発明の塗料用樹脂組成物における有機合成樹脂の濃度としては、たとえば30~60%(重量%、以下同様)であり、好ましくは35~55%であり、該重合体濃度が30%未満では塗料化時の粘度調整が難くなる傾向があり、60%を超えると分散液の保存安定性が低下する傾向がある。

【0051】つぎに本発明の好ましい実施形態の具体例をあげるが本発明はこれらの具体的実施形態に限られるものではない。配合比は固形分重量比である。

[0052]

(1) 有機合成樹脂エマルション(a):含フッ素共重合体 カップリング剤(b):ポリイソシアネート系カップリング剤 親水化用化合物(c):水溶性アクリル樹脂

 $(a)/(b)/(c) = 90\sim60/0.5\sim10/0.5\sim30$

[0053]

(2)有機合成樹脂エマルション(a):含フッ素シード重合体 カップリング剤(b):ポリイソシアネート系カップリング剤 親水化用化合物(c):水溶性多価アルコール化合物

 $(a)/(b)/(c) = 99\sim60/0.5\sim15/0.5\sim35$

[0054]

(3) 有機合成樹脂エマルション(a):含フッ素シード重合体カップリング剤(b):ポリイソシアネート系カップリング剤 親水化用化合物(c):水溶性ウレタン樹脂

 $(a)/(b)/(c) = 93\sim50/2\sim10/5\sim40$

[0055]

(4) 有機合成樹脂エマルション(a):アクリル樹脂 カップリング剤(b):ポリイソシアネート系カップリング剤 親水化用化合物(c):水溶性多価アルコール化合物(a) / (b) / (c) = 85~50/5~10/10~40

[0056]

(5) 有機合成樹脂エマルション(a):アクリル-シリコン樹脂

カップリング剤(b):金属系カップリング剤

親水化用化合物(c):水溶性アクリル樹脂

 $(a)/(b)/(c) = 80\sim50/10\sim15/10\sim35$

【0057】本発明の塗料用樹脂組成物は、建築内装 用、メクリックベースあるいはメタリックベース上のク リアーなどの自動車用、アルミニウム、ステンレススチ ール、ガルバニウムなどの金属系、スレート、コンクリ ート、瓦、モルタル、石膏ボード、珪酸カルシウム板、 レンガ、タイル、プレキャストコンクリート、軽量気泡 石などの石材用の塗料として、直塗り用、水性あるいは 溶剤系プライマー上、塩素化ゴム上、アクリルゴム上、 復層仕上げのトップコート、無機系塗料、水性あるいは 溶剤系浸透性吸水防止剤の塗装にクリアー、エナメル塗 料として使用できる。

【0058】塗装方法はとくに限定されず通常の方法が 採用でき、たとえば刷毛、ローラ、エアスプレー、エア レススプレー、フローコーター、ロールコーターなどで 20 塗装し、室温乾燥または強制乾燥すればよい。

【0059】本発明で得られる親水化された表面を有す る塗膜はつぎのような特性を有している。

【0060】耐汚染性(ΔL/30度、6カ月): 7 以下。

60°C耐温水性: 60°C温水中に24時間浸漬後、**塗膜 に異常がないこと。

耐候性:促進耐候性試験装置(サンシャインウェザオメ ータ。スガ試験機(株)製)中で2000時間経過後の 光沢保持率が80%以上。

透明性(クリア塗膜):透明であること。

[0061]

【実施例】つぎに、本発明を実施例に基づいてさらに具 体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されもの ではない。

【0062】合成例1

内容量1リットルの攪拌機付耐圧反応容器に、脱イオン 水500ミリリットル、パーフルオロオクタン酸アンモ ニウム塩0.5g、モノステアリン酸ポリオキシエチレ ン (POE 40) 0.05 gを仕込み、窒素圧入、脱気 40 を繰返し、溶存空気を除去したのち、VdF/TFE/ CTFEの74/14/12モル%比の混合モノマーに て、60℃で10kgf/cm'まで加圧した。つぎ に、過硫酸アンモニウム0.2gを仕込み、槽内圧力が 10kgf/cm'で一定となるようにVdF/TFE /CTFEの74/14/12モル%比の混合モノマー を連続供給し、30時間反応を行ったのち、槽内を常 温、常圧に戻し、合成例1の含フッ素重合体エマルショ ンを得た。

【0063】合成例2~3

供給モノマーを表1に示す組成に変更したこと以外は、 合成例1と同様にして合成例2および3の含フッ素重合 体エマルションを得た。

【0064】合成例4

200ミリリットルのステンレス製攪拌機付きオートク レーブに表 1 に示す組成のシクロヘキシルビニルエーテ -コンクリートなどの窯業系、ガラス、天然大理石、御影 ----ル (CHVE) 14.2g、ポリオキシエチレンアリル エーテル (POEAE) (日本油脂 (株) 製、商品名P KA5003) 4. 2g、エチルビニルエーテル (EV E) 7. 76g、クロトン酸0. 7g、イオン交換水6 6. 1g、パーフルオロオクタン酸アンモニウム(乳化 剤) 0. 35gを仕込み、トリエチルアミン(TEA、 中和剤)でpH7.0に中和し、ついで過硫酸アンモニ ウム (開始剤) 0.08 gを仕込み、氷で冷却して窒素 ガスを3.5kg/cm'になるように加圧し脱気す る。この加圧脱気を2回繰り返した後10mmHgまで 脱気して溶存酸素を除去した後、クロロトリフルオロエ チレン (CTFE) 27. 5gを仕込み、30℃で12 時間反応を行い、合成例5の含フッ素重合体エマルショ ンを得た。

【0.065】合成例5~

合成例4のモノマーを表1に示すモノマー組成にかえた こと以外は合成例4と同様にして、合成例5の含フッ素 重合体エマルションを得た。なお、表1中VSiはビニ ルトリメトキシシランを示す。

【0066】合成例6

200ミリリットルのステンレス製攪拌機付きオートク レーブに表1に示す組成の安息香酸ビニル14.34 g、クロトン酸0.68g、ポリオキシエチレンアリル エーテル(POEAE)(日本油脂(株)製、商品名P KA5003) 2. Og、イオン交換水61g、パーフ ルオロオクタン酸アンモニウム (乳化剤) 0.35g、 過硫酸アンモニウム(開始剤)0.08gを仕込み、氷 で冷却して窒素ガスを3.5kg/cm²になるように 加圧し脱気する。この加圧脱気を2回繰り返した後10 mmHgまで脱気して溶存酸素を除去した後、テトラフ ルオロエチレン (TFE) 26. 19gおよびイソブチ レン6.55gを仕込み、30℃で12時間反応を行 い、反応後トリエチルアミン (TEA) でpH7.0に 調整して合成例6の含フッ素重合体エマルションを得

【0067】合成例7

攪拌機、冷却管、温度計を備えた内容量200ミリリッ トルの四つ口フラスコに、合成例1で得られた含フッ素 50 重合体エマルション(固形分濃度38%)100gを仕

込み、これにアルキルアリルスルホサクシネートアルカ リ塩 (三洋化成工業 (株) 製、商品名エレミノールJS 2)を固形分に対して1.0%添加した。攪拌下に水浴 中で加温し、槽温が80℃に達したところで、メタクリ ル酸メチル (MMA) 13.82g、アクリル酸プチル (BA) 0.14g、アクリル酸0.14gの混合モノ マーをアルキルアリルスルホサクシネートアルカリ塩の 0. 5%水溶液で乳化し、この乳化液を1時間かけて滴 下した。その直後に、過硫酸アンモニウムの2%水溶液 1ミリリットルを添加し反応を開示した。反応開始3時 10 間後に、槽内温度を85℃に上げ、1時間保持したのち - "冷却し、アンモニア水でpHを7に調整し、300メッ シュの金網で濾過して青白色の含フッ素シード重合体エ マルションを得た。

【0068】合成例8~11

合成例7において、アクリルモノマー組成および中和剤 を表2に示したように変更したこと以外は合成例7と同 様にして合成例8~11の含フッ素シード重合体エマル ションを得た。

【0069】合成例12

メタクリル酸メチル49.0g、アクリル酸プチル4 3. Og、アクリル酸1. Og、ポリオキシエチレンノ ニルフェニルエーテル (HLB15.1、エマルゲン9 31) 2. Og、 ~-メタクリロイルオキシプロピルト リエトキシシラン5. 〇gからなる乳化液を、過硫酸ア ンモニウム0.3gをイオン交換水50gに溶解した水 溶液中に滴下して乳化重合し、アクリル樹脂エマルショ ンを得た。

* [0070]合成例13~14

合成例12において、アクリルモノマー組成および中和 剤を表2に示したように変更したこと以外は合成例12 と同様にして合成例13~14の含フッ素シード重合体 エマルションを得た。

【0071】合成例1~14の水性分散体について以下 の項目を測定した。

【0072】エマルションの特性

固形分濃度:150℃真空乾燥器中で1時間乾燥し、乾 燥後の重量を乾燥前の水性分散液重量に対する百分率で 示した。

最低成膜温度(MFT): 温度勾配試験装置 (理研精機 製作所製)を用いて連続な膜になった最低温度を測定し tc.

【0073】結果を表1および2に示す。

【0074】表1において各略号はつぎの化合物を表わ

VdF: ビニリデンフルオライド

TFE: テトラフルオロエチレン

20 CTFE: クロロトリフルオロエチレン

HFP: ヘキサフルオロプロピレン

CHVE:シクロヘキシルビニルエーテル

EVE:エチルビニルエーテル

HBVE:ヒドロキシブチルビニルエーテル

POEAE: ポリオキシエチレンアリルエーテル

[0075]

【表1】

	合成例	1	2	3	4	5	6
	VdF	74	80	78			
	TFE	14	16	16			50
き	CTFE	12	4	l	50	50	
	HFP			6			
Į,	CHVE				24	22	
モノマー組成(重量部)	EVE				23	13	
	イソプチレン		l		ł	1	30
	安息香酸ビニル					ĺ	18. 5
	クロトン酸				1	1	1.5
	HBVE .					10	
	POEAE				2	2	1
物性	固形分濃度(%)	38	35	34	45	45	45
	最低成膜温度(℃)	-	_	_	30	34	39
	樹脂酸価	_	_		6	6	9

【0076】表2において各略号はつぎの化合物を表わ

 γ -MPTES: γ -メタクリロイルオキシプロピルト リエトキシシラン

POENPE: ポリオキシエチレンノニルフェニルエー

テル

TEA:トリエチルアミン

AMP:2-アミノ-2-メチルプロバノール

[0077]

【表2】

18

₹ 2

								<u></u>	
合成例		7	8	9	10	11	12	13	14
シード樹脂の合成例番号		1	1	1	2	3	_	_	_
配合量(g)		100	100	100	100	100			
固形分濃度(%)		38	38	38		34	34		
メタクリル酸メチル		13. 82	21.88	17	12. 74	19. 56	49	49	
モノマー組成・	スチレン								49
	アクリル酸プチル	0. 14	12. 25	17	0. 13	10. 96	43	48	48. 5
	アクリル酸	0. 14	0. 88	088	0. 13	0. 78	1	1	
	マレイン酸								0. 5
	メタクリル酸2ーヒドロ			6, 63					
		م، ويسيد		:	U 1. 1.777		· .		- 1:
	γ -MPTES								
	POENPE		ļ		1				
中系	前	NH ₃	NH ₃	NH ₃	NH ₃	ANP	TEA	ŤEA	TEA
物性	固形分農度(%)	50	50	50	50	50	50	50	50
	最低成膜温度(℃)	45	30	30	47	40	30	30	32
1.4.	樹脂酸価	2. 2	9	9	3	9	7	7	7

【0078】実施例1~10、比較例1~5

水性塗料用樹脂組成物の製造

合成例4、7、8、11~14で得られたエマルションの固形分100部に対して表3に示す量の親水化用化合物およびカップリング剤を添加して水性塗料用樹脂組成物を製造した。

【0079】表3に示す親水化用化合物およびカップリング剤はつぎのとおりである。

【0080】親水化用有機化合物

水分散性樹脂:ポリウレタン樹脂。クラリアント社製のダオタンVTW1227。

水溶性樹脂 1: ボリビニルアルコール。(株)クラレ製 のボバール。

水溶性樹脂2:多価アルコール。片山化学(株)製のPEG600。

水溶性樹脂3:アクリル樹脂。ジョンソンポリマー社製のJ-679。

【0081】カップリング剤

カップリング剤1: ノニオン性水分散性ポリイソシアネート。住友バイエルウレタン (株) 製のハイビジュール3100。

カップリング剤2:メラミン樹脂。住友スリーエム (株)製のM-3。

カップリング剤3:多価金属化合物(アルミニウムキレート)。川研ファインケミカル(株)製のアルミキレートD。

【0082】白塗料の調製

実施例1~10 および比較例1~5 でそれぞれ得られた 水性塗料用樹脂組成物に、充填剤として酸化チタン(石 原産業(株)製、商品名CR97)50部、分散剤とし てディスロールH-14N(日本乳化剤(株)製)2 20 部、凍結防止剤としてエチレングリコール1部、消泡剤としてFSアンチフォーム013B(ダウコーニング社製)0.5部、増粘剤としてSNシックナーA-818(サンノブコ(株)製)0.5部、成膜助剤としてテキサノール(イーストマンケミカル社製)10部を加え、ディスバー攪拌機を用いて充分混合し、塗料を調製した。

【0083】クリアー塗料の調製

酸化チタンと分散剤を配合しなかったほかは白塗料の調製と同様の成分を用いてクリアー塗料を調製した。

【0084】得られた塗料について以下の項目を測定した。結果を表3に示す。

【0085】白塗膜およびクリアー塗膜の特性

透明性: 得られた塗料を、ガラス板上にアプリケーターを用いて40μmの塗膜厚さになるように伸展し、室温で一週間乾燥後、目視で塗膜外観を観察した。評価は○: 濁りがない、×:白濁しているとする。

【0086】鉛筆硬度: JISK5400の鉛筆硬度試験に準じて測定した。

【0087】低温成膜性:得られた塗料を、エアレスス40 プレーガンにて乾燥後の塗膜の厚さが40μmになるようにスレート板上に塗布した。また同様に塗料をアクリル樹脂系水性エマルジョン型シーラー、モビニールDM772(ヘキスト合成(株)製)を塗布したスレート板上にエアレススプレーガンにて乾燥後の塗膜の厚さが40μmになるように塗布した。塗布したスレート板を、5℃で一週間乾燥後、目視にて塗膜外観を観察した。評価は○:クラックなし、×:クラックあり、とする。【0088】耐温水性:得られたクリアおよび白塗料をガラス板上にアプリケーターで40μmの膜厚となるよ50 うに伸展し、室温で1週間乾燥(常乾)または80℃で

2時間乾燥(強制乾燥)したのち、塗板を60°Cの温水 に24時間浸漬し、さらに風乾したのち目視で塗膜外観 を観察した。評価は〇:塗膜異常なし、×:白化・光沢 低下あり、とする。

【0089】耐汚染性:汚染性の試験は、大阪府摂津市 において南面30度傾斜で6ヵ月曝露し塗膜の色差(△ L)を測定することにより評価した。

*【0090】白塗膜の促進耐候試験後の特性 これらの塗板を促進耐候性試験装置 (サンシャインウェ ザオメータ (SWOM)、スガ試験機 (株) 製) 中で2 000時間経過後の光沢保持率を測定し、評価した。結 果を表3に示す。

[0091]

【表3】

							武	3								
			実施例									比較例				
L		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5
水性塗料用樹脂組成物(重量部)	有機合成樹脂エマルション 合成例番号 配合量(固形分)	7 100	7 100	7	8 100	8 100	7 100	4 100	11 100	12 100	13 100	7	7	7	7	14 100
	親水化用化合物 水分散性樹脂 水溶性樹脂1 水溶性樹脂2 水溶性樹脂3	30	2	10	30	30	20	4	20	10	15	90	85	150	40	4
	カップリング剤 1 (ポリイソシアネート) 2 (メラミン樹脂) 3 (アルミキレート)	10	10	10	1	1	20	10	1	20	20		20	5	60	10
乾燥	乾燥温度													-		
多个	透明性	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	×	0	×	0
着程	耐退水性	0	0	0	0 -	0	0	0	0	0	0	×	Δ	×	×	0
白盆膜物性	鉛筆硬度 耐汚染性 耐塩水性 低温成形 耐候性	2B 6 O O 85	F 4 0 0 93	6B 5 O O 89	2B 3 O 0 87	2B 7 O 86	H 2 O O 89	F 1 O 0 92	2B 3 0 90	F 4 O O 85	H 2 O O 80	2B 2 × O 82	H 2 × O 80	B 5 ×. O 70	6B 3 ×. O 75	F 2 O O 20

[0092]

※水性などの耐久性が向上し、かつ低汚染性をも改善した 【発明の効果】本発明によれば、耐候性、耐薬品性、耐※30 水性塗料用樹脂組成物が提供できる。

フロントページの続き

(72)発明者 光畑 啓男

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン

工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 長門 大

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン

工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 本多 香代子

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内

Fターム(参考) 4J038 BA092 CD091 CE022 CG141

DA142 DA162 DA172 DB022

DB072 DB092 DD001 DF022

DG001 DG262 GA03 GA06

GA07 GA09 GA15 JA21 JB17

JB18 KA09 MA08 NA05